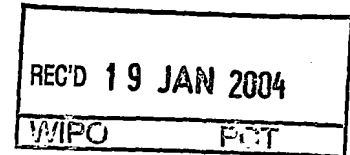


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 59 458.9

Anmeldetag: 19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: tesa AG, Hamburg/DE

Bezeichnung: Bimodale Acrylathafklebemassen

IPC: C 08 F, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Beschreibung

Bimodale Acrylathaftklebmassen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung, ein mit diesem Verfahren erhältliches Polyacrylat und dessen Verwendung.

15 Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen.
20 Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebebander eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt,
25 da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nach-
30 teil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da durch die hohe Fließviskosität hohe Anwendungstemperaturen erforderlich und zudem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die pola-

ren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathafklebmassen fallen - im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse - deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

Ein sehr wichtiges Konzept ist die gezielte Einstellung der Molekulargewichtsverteilung zur besseren Verarbeitbarkeit. Bimodale Molekulargewichtsverteilungen unterstützen die leichtere Verarbeitbarkeit, da durch niedermolekulare Anteile die Fließviskosität herabgesetzt wird und durch hochmolekulare Anteile die Scherfestigkeit erhöht wird. Bimodale Molekulargewichtsverteilungen werden zumeist durch gezieltes Blending hergestellt. In US 5,548,014 werden Polyolefin-Blends mit dieser Methode hergestellt und im Hotmelt-Verfahren verarbeitet. Der generelle Nachteil dieser Methode ist, dass in zwei Verfahrensschritten zunächst die Polymere mit unterschiedlichem mittleren Molekulargewicht hergestellt werden und anschließend gemischt werden müssen. Ein Verfahren zu einem solchen Blending von Polyolefinen in US 5,863,665 und 5,773,155 beschrieben. Auch hier muss relativ viel Energie eingebracht werden, um die Systeme miteinander zu mischen, da Polymere - bedingt durch ihre langen Polymerketten - sich relativ schlecht miteinander mischen.

Weiterhin sind bimodale Molekulargewichtsverteilungen für den Stärkeabbau in Polyacrylatdispersionen offenbart worden (US 6,084,018, US 6,080,813, US 5,705,563). Hier besteht aber kein Zusammenhang, weder mit dem Elastomer noch einem Hotmelt-extrusionsprozess.

In den Patenten US 4,619,9979 und US 4,843,134 ist ein Herstellungsverfahren zur lösemittelfreien Polymerisation von Acrylaten beschrieben. Hier wurden in einem bestimmten Polymerisationsreaktor hochverzweigte Polymere hergestellt. Nachteilig sind der während der Polymerisation entstehende hohe Gelanteil, der zwar eine bimodale Molekulargewichtsverteilung ermöglicht, aber eine Beschichtung eines solchen Materials unmöglich macht und der geringe Umsatz der Polymerisation, so dass relativ aufwendig Acrylatmonomere dem System wieder entzogen werden müssen. Da Acrylathafklebmassen zumeist aus mehreren Comonomeren bestehen und diese unterschiedliche Siedetemperaturen und Dampfdrücke besitzen, ist dies ein sehr aufwendiges Verfahren.

Aufgabe der Erfindung ist es, die im Stand der Technik bestehenden Nachteile zu vermeiden und ein breites bimodal verteiltes Polyacrylat mit guter Hotmelt-Verarbeitbarkeit unter Erhalt guter klebtechnischer Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise soll das Polyacrylat einen geringen Restmonomerenanteil aufweisen.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Polymerisationsverfahren gemäß dem Hauptanspruch., sowie ein Polyacrylat und dessen Verwendung gemäß den nebengeordneten Ansprüchen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

10

Demgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung Gegenstand der Erfindung, welches sich dadurch auszeichnet, dass ein Monomergemisch, welches

a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$,
15 wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,

a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen,
zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,

20 enthält in einer wenigstens zweiphasigen radikalischen Polymerisation zu einem Polyacrylat mit breiter wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung polymerisiert wird,

wobei in einer ersten Phase der wenigstens zweiphasigen Polymerisation durch eine im Verhältnis zum Monomer geringe Initiatorkonzentration zu einem ersten Polymerisat mit einem im Mittel hohen Molekulargewicht polymerisiert wird, wobei vor vollständigem Abreagieren der Monomermischung durch wenigstens einmaligen Zusatz eines Reglers eine nächste Phase der Polymerisation gestartet wird und wobei in dieser weiteren Phase oder weiteren Phasen ein weiteres Polymerisat mit einem im Mittel niedrigeren Molekulargewicht aufgebaut wird.

30

Unter einem breiten bimodal verteilten Polyacrylat wird ein solches verstanden, bei dem ein Polymer bzw. eine Molekulargewichts-Population (nachfolgend P_1) mit relativ geringem mittleren Molekulargewicht und ein Polymer bzw. eine Molekulargewichts-Population mit relativ hohem mittleren Molekulargewicht (nachfolgend P_2) nebeneinander vorhanden
35 sind, so dass die Maxima der beiden Molekulargewichtsverteilungen vorzugsweise

wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen. In bevorzugter Ausführung wird die Polymerisation zweiphasig ausgeführt und das erhaltene Polymer besitzt zwei ausgeprägte Molekulargewichtspeaks im Gelpermeationschromatogramm, d.h. zwei ausgeprägte Maxima in der Molekulargewichtsverteilung, die zumindest um 50.000 g/mol auseinanderliegen.

Die Polydispersität der Polymerisate ist in einer bevorzugten Ausführungsform größer als 6.

10 Vorzugsweise wird die wenigstens zweiphasige radikalische Polymerisation zu einem Gesamtumsatz aller -Polymerisations-Phasen größer 97 % gefahren, so dass der Restmonomergehalt sehr gering wird.

15 Die Zusammensetzung der entsprechenden Monomere wird so gewählt, dass die resultierenden Klebmassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen,

20 Die Polymerisation kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter N₂-Atmosphäre und Oberdruck ausgerüstet sind.

25 Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 6 und 48 h. Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet.

30 Für das erfinderische Verfahren werden als Polymerisationsinitiatoren übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen eingesetzt.

35 Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Für eine bevorzugte Auslegung der

Erfindung beträgt in der ersten Phase das Molverhältnis von Initiator zu Monomer kleiner 0.005, besonders bevorzugt bei kleiner 0.003. Die Initiatorzugabe in der ersten Phase kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen. Als Initiatoren werden besonders bevorzugt Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Vazo 67TM (Fa. DuPont) eingesetzt.

5

In der zweiten Phase werden der Polymerisation Regler zur Molekulargewichtssenkung beigesetzt.

10

Als sogenannte Polymerisationsregler können z.B. Alkohole, Ether, Dithioether, Dithiocarbonate, Trithiocarbonate, Nitroxide, Alkylbromide, Thiole, TEMPO- und TEMPO-Derivate hinzugesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Auslegung der Erfindung wird Isopropanol als Regler verwendet. Die Zugabe des Reglers erfolgt frühestens nach einer Stunde Polymerisationszeit, aber spätestens 2 h vor dem Reaktionsende. Mit dem Zugabezeitpunkt kann die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden. Je später je Zugabe des Reglers erfolgt, desto geringer wird der niedermolekulare Anteil des Polyacrylates. Die Menge des Reglers richtet sich nach der Effizienz, wobei mindestens 0.01 Gewichtsanteile bezogen auf bezogen auf die Monomere eingesetzt werden. Für den besonders bevorzugten Regler Isopropanol werden zwischen 3 und 30 besonders bevorzugt zwischen 5 und 25 Gewichtsanteile Isopropanol bezogen auf die Monomere eingesetzt.

15

20

Weiterhin kann es von Vorteil sein, dass zur Umsatzerhöhung ein Initiator hinzugesetzt wird, der eine Vernetzungseffizienz von größer 5 besitzt. Solche Initiatoren sind z.B. Perkadox 16TM der Fa. Akzo Nobel.

25

30

Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin gelöst durch ein neues Polyacrylat mit breiter, wenigstens und bevorzugt bimodaler Molekulargewichtsverteilung, bei dem die Molekulargewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen wenigstens zweier Polymerisate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen. Das erfindungsgemäße Polyacrylat ist aufgrund seiner Eigenschaften für die Verwendung in Schmelzbeschichtungsverfahren und damit für die Herstellung von Haftklebebandern und Haftklebeartikeln besonders gut geeignet. Es zeigt eine gute Scherfestigkeit und eine bei Hotmelt-Verarbeitung ausreichende Fließviskosität bei moderaten Temperaturen.

35

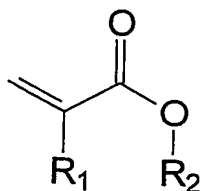
Weiterhin kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Polymere mit Vernetzern abzumischen. Als Vernetzer lassen sich hier alle bi- oder multifunktionellen Verbindun-

gen einsetzen, deren funktionelle Gruppen mit den Polyacrylaten eine Verknüpfungsreaktion eingehen können, insbesondere Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Bevorzugt werden diese Reaktionen an einer Carboxylgruppe angreifen. Als Vernetzer sind insbesondere Epoxide oder Isocyanate mit mindestens
5 zwei funktionellen Gruppen, aber auch alle anderen mit Carboxylgruppen reagierenden Verbindungen, geeignet. Eingesetzt werden können hierfür auch Metall-Chelat-Verbindungen.

10 In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung enthält das Polyacrylat daher olefinisch ungesättigte Monomer-Einheiten mit funktionellen Gruppen in einem Anteil von 0 - 30 Gew.-% bezogen auf das Polymer. Diese Gruppen werden zur Steuerung der klebtechnischen Eigenschaften eingesetzt

Als Vinylverbindungen bzw. olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen können insbesondere eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide,
15 Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung, beispielsweise Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril. Weiterhin ist es bevorzugt, Monomere mit folgenden funktionellen Gruppen einzusetzen: Hydroxy-, Carboxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

20 Als Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen können auch sehr vorteilhaft Verbindung der folgenden Struktur eingesetzt werden:



25 wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $-OR_2$ die funktionelle Gruppe der Haftklebmasse darstellt oder beinhaltet und nicht als funktionelle Gruppe zur Vernetzung —mit der aus b) gebildeten Base—dient.

Besonders bevorzugte Beispiele für die im Rahmen der Erfindung einzusetzenden Vinyl-
30 verbindungen mit funktionellen Gruppen sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat,

Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 5 Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfuryl-acrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese 10 Aufzählung nicht abschließend ist.

15 Ferner können aromatische Vinylverbindungen eingesetzt werden, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄ bis C₁₈ bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

20 Weiterhin werden die Polymere zur Herstellung von Haftklebmassen optional mit Harzen abgemischt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C.- und C.-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. 25

Weiterhin können Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundingmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden. 30

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden den Copolymeren UV-Fotoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Fotoinitiatoren sind Benzoinether, wie z.B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon,

Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z.B. 2Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z.B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und fotoaktive Oxime, wie z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(Oethoxycarbonyl)oxim.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyacrylate werden direkt aus Lösung auf ein Trägermaterial beschichtet. In einer besonders bevorzugten Auslegung werden die Polyacrylate vom Lösemittel befreit und aus der Schmelze weiterverarbeitet. Zur Aufkonzentration wird besonders bevorzugt ein Doppelschneckenextruder verwendet, der gleich- oder gegenläufig betrieben wird.

10

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

15

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 - 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm oder ionisierende Strahlung, wie z.B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

20

Für aus der Lösung beschichtete Haftklebmasse wird in einem Trockenkanal bei erhöhten Temperaturen das Lösemittel entfernt. Weiterhin kann die eingeführte Energie zur thermischen Vernetzung verwendet werden.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer das erfindungsgemäße Polyacrylat enthaltenden Haftklebmasse.

Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung der so erhaltenen Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

35

Beispiele

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen den Inhalt der Erfindung näher erläutern, ohne durch die Wahl der Beispiele die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

5

Testmethoden

Zur Charakterisierung der Polyacrylatmassen und deren vernetzter Produkte dienen die im folgenden dargestellten Testmethoden-.

10

Scherfestigkeit(Test A)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm x 13 mm (Länge x Breite).

15 Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

20 Bestimmung des Gelanteils (Test B)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vlies-tütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben-gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

180° Klebkrafttest (Test C)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyestergecoateten Acrylat-haftklebemasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen, Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei 35 Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (Test D)

5 Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M , und der Polydispersität PD erfolgte in dem Eluent THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ m, 103 A, ID 8.0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ m, 103 sowie 105 und 106 mit jeweils ID 8.0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

10

Bestimmung des Umsatzes (Test E)

15 Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte durch Gaschromatographie und wird prozentual zu der Gewichtsmenge der eingesetzten Monomere angegeben. Die Restmonomere wurde via GC bestimmt, wobei für die einzelnen Monomere eine Kalibrierkurve erstellt wurde.

Bestimmung der dynamischen Fließviskosität (Test F)

20 Die Messungen wurden mit dem Gerät Dynamic Stress Rheometer von Rheometrics durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die flüssigen Polymere auf einen silikonierten Trennpapierträger aufgetragen und im Trockenschrank bei 120°C für 10 Minuten getrocknet. Der Masseauftrag betrug 100 g/ml. Anschließend wurden Streifen geschnitten und diese übereinander laminiert, bis der Verbund eine Dicke von etwa 1 mm aufweist. Aus diesen Laminaten wurden kreisrunde Muster mit einem Durchmesser von 25 mm ausgeschnitten und die rheologischen Messungen mit diesen Laminaten durchgeführt. Bei 130°C wurde die Frequenz von 0.1 bis 100 rad/s variiert. Zum Vergleich werden die jeweils gemessenen Fließviskositäten bei 1 rad/s angegeben. Es wurde mit paralleler Plattenanordnung gemessen.

30

Untersuchte Proben

Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt.

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2.5 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 5 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Aceton, nach 6 h mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95 verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80 °C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 2

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 20 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 2.5 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 7 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95, nach 22 h mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom

Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

5

Beispiel 3

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 60 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 7 und nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit jeweils 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 4

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt, Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 100 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reak-

tionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom

5 Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 5

10

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton, nach 3 h mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95 verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben, nach 5 h Reaktionszeit wurden 60 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit 200 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 6

30 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 18 g Isopropanol und 248 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion kon-

stant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2.5 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 5 h und nach 6h Reaktionszeit wurden mit jeweils 100 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Im folgenden werden die Ergebnisse beschrieben.

In Tabelle 1 sind für alle Beispiele die Umsätze sowie die Ergebnisse aus der Gelpermeationschromatographie dargestellt.

Tabelle 1					
Beispiel	Umsatz [%] Test E	M _w [g/mol] Test D	M _w /M _n Test D	M _{p1} [g/mol] Test D	M _{p2} [g/mol] Test D
1	1.7	598500	4.6	767000	--
2	2.0	575000	5.4	411000	690000
3	2.1	503000	11.7	356000	802500
4	1.2	440500	14.8	388000	730500
5	2.0	615500	11.2	462000	852000
6	2.0	455000	4.9	624000	--

M_w mittleres Molekulargewicht

M_w/M_n Polydispersität

M_{p1} Molekulargewichtspike im GPC,
für Population 1 und 2 respektive

Beispiel 1 ist die Referenz und verfügt über keine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Dagegen wurden die Beispiele 2 bis 5 in einer zweiten Phase mit einem zusätzlichen Regler hergestellt. Als Regler wurde Isopropanol zugesetzt. In den Beispielen 2 bis 4 wurde der Zugabezeitpunkt mit einer Stunde nach Reaktionsstart konstant gehalten. Im Beispiel 5 wurde das Isopropanol nach 4 Stunden Reaktionsbeginn zugegeben. Beispiel 6 wurde konventionell mit konstantem Regleranteil gefahren und verfügt über eine monomodale Molekulargewichtsverteilung. Durch den erhöhten Regleranteil ist aber auch hier das mittlere Molekulargewicht mit 455000 g/mol relativ niedrig.

10 Im Vergleich zu den Referenzen weisen die in zwei Stufen hergestellten Polyacrylate eine sehr breite bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Die Polydispersität M_w/M_n liegt in

allen Fällen oberhalb der Referenzen (Beispiel 1 + 6). Weiterhin sinkt mit steigender Zugabe des Reglers Isopropanol das mittlere Molekulargewicht ab. Ausnahme ist Beispiel 5, da hier durch die spätere Reglerzugabe nur die Polydispersität ansteigt. Die Beispiele 2 – 5 weisen jeweils zwei Peaks im GPC Spektrum auf, wobei die Peaks deutlich auseinander liegen. Somit wird das Kriterium einer bimodalen Verteilung erfüllt.

Die Umsätze liegen in allen Beispielen bei oberhalb 97 %.

20 In der folgenden Tabelle 2 werden die klebtechnischen Eigenschaften der einzelnen Beispiele aufgelistet und miteinander verglichen.

Tabelle 2				
Beispiel	ES-Dosis [kGy]	Gelwert[%] (Test B)	SSZ1ON,RT[min] (Test A)	KKS [N/cm] (Test C)
1	40	40	1355	4.0
2	40	37	1280	4.6
3	70	38	1370	4.8
4	100	35	1195	5.0
5	50	42	1645	4.9
6	90	39	255	4.4

SSZ: Scherstandzeiten

KKS. Klebkraft Stahl

ES. Elektronenstrahlen

Um die optimale Vernetzung zu erreichen, wurde mit unterschiedlichen Dosen vernetzt. Je geringer das mittlere Molekulargewicht der Haftklebmasse ist, desto höher muss die aufgebrachte ES-Dosis sein, um eine optimale und effiziente Vernetzung zu erreichen.

- 5 Auf diese Weise lassen sich scherfeste Haftklebmassen generieren. Die Beispiele 1 bis 5 in Tabelle 2 belegen, dass die Unterschiede bezüglich der Scherfestigkeit sehr gering sind, wenn man sicherstellt, dass der Gelwert auf einem Niveau liegt. Dafür sind die Unterschiede in den Klebkraften bedeutend größer, da hier - vermutlich durch den größeren niedermolekularen Anteil - die Adhäsion zum Substrat ansteigt. Beispiel 6 zeigt eine
- 10 bedeutend geringere Scherfestigkeit, vermutlich weil der hochmolekulare Anteil zu gering für eine kohäsive Acrylathaftklebmasse ist.

- Für die Beschichtung als Hotmelt ist die dynamische Fließviskosität entscheidend. Daher wurde von allen Beispielen zum Vergleich die Fließviskosität mit dem Rheometer
- 15 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3	
Beispiel	η [Pa s] bei 1 rad/s und 130°C (Test F)
1	15525
2	10245
3	8475
4	6690
5	11425
6	12480

η : Fließviskosität bei 1 rad/s

- 20 Durch die monomodale Molekulargewichtsverteilung liegt die Fließviskosität des Beispiels 1 auf sehr hohem Niveau. Im Vergleich hierzu sinkt durch die breite bimodale Verteilung die Fließviskosität in den Beispielen 2 bis 5 deutlich ab. Diese Klebmassen sind somit bedeutend einfacher im Hotmeltprozess zu verarbeiten, da geringere Temperaturen aufgewendet werden müssen und die Polymere weniger geschädigt werden.

Weiterhin wird mit diesen Haftklebmassen ein annähernd identisches Klebeigenschaftsprofil erreicht, wobei zur Kompensation der breiteren Molekulargewichtsverteilung mit höherer ES-Dosis bestrahlt wurde. Beispiel 6 zeigt, dass durch das geringere mittlere Molekulargewicht ebenfalls die Fließviskosität absinkt, aber die klebtechnischen Eigenschaften (insbesondere die Scherfestigkeit) nicht mehr der breiten bimodal verteilten Haftklebmassen erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monomeregemisch, enthaltend:
 - a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$, wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist, zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
 - a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,in einer wenigstens zweiphasigen radikalischen Polymerisation zu einem Polyacrylat mit breiter wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung polymerisiert wird, wobei in einer ersten Phase der wenigstens zweiphasigen Polymerisation durch eine im Verhältnis zum Monomer geringe Initiatorkonzentration zu einem ersten Polymerisat mit einem im Mittel hohen Molekulargewicht polymerisiert wird, wobei vor vollständigem Abreagieren der Monomermischung durch wenigstens einmaligen Zusatz eines Reglers eine nächste Phase der Polymerisation gestartet wird und wobei in dieser weiteren Phase oder weiteren Phasen ein weiteres Polymerisat mit einem im Mittel niedrigeren Molekulargewicht aufgebaut wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens zweiphasige radikalische Polymerisation zu einem Gesamtumsatz aller Phasen größer 97 % gefahren wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zweiphasig durchgeführt wird und eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufgebaut wird, wobei die Molekulargewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen der beiden Polymerisate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität der Polymerisate größer 6 ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomermischung zu Initiator kleiner als 0,005, bevorzugt kleiner als 0,003 ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatorzugabe in mehreren Schritten erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Regler Alkohole, Ether, Dithioether, Dithiocarbonate, Trithiocarbonate, Nitroxide,
10 Alkylbromide, Thiole, TEMPO- oder TEMPO-Derivate eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Reglers frühestens nach einer Stunde Polymerisationszeit, aber spätestens zwei Stunden vor Polymerisationsende erfolgt.
- 15 9. Polyacrylat, wie erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Monomereinheiten enthält:
a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$, wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist,
20 zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
und dass es eine breite wenigstens bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist, wobei die Molekulargewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen wenigstens zweier Polymerisate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen.
10. Polyacrylat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus folgenden
30 Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen: Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Acrylamide, mit Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren.
11. Polyacrylat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin Vernetzer, Fotoinitiatoren, für Polyacrylate übliche Harze, Weichmacher, Füllstoffe,

Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel enthält.

12. Verwendung des Polyacrylates nach einem der vorstehenden Ansprüche als Haftklebmasse.

5

13. Verwendung nach Anspruch 12 für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einer Trägerfolie vorliegt.

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Polyacrylat, welches durch ein Polymerisationsverfahren über eine breite bimodale Molekulargewichtsverteilung verfügt. Diese Acrylathafklebmassen werden bevorzugt aus der Schmelze verarbeitet. Durch den niedermolekularen Anteil wird die Fließviskosität abgesenkt, durch den hochmolekularen Anteil wird eine hohe

10

Scherfestigkeit nach entsprechender Vernetzung für die Acrylathafklebmasse erreicht.